

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-116584

(43)Date of publication of application : 17.04.1992

(51)Int.Cl.

G03H 1/02

G03F 7/027

G03F 7/027

(21)Application number : 02-236132

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD
SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1990

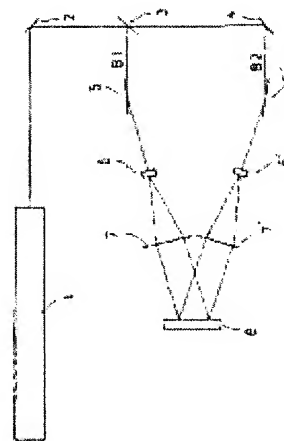
(72)Inventor : MAEDA KOICHI
YAMAMOTO HIROAKI
ISHIZUKA SATOSHI
TSUJINO TOSHIFUMI

(54) COMPOSITION FOR HOLOGRAM RECORDING AND RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the compsn. for volume phase type hologram recording which exhibits excellent optical characteristics, high sensitivity, etc., by incorporating at last two kinds of photopolymerizable monomers or oligomers having ethylenic unsatd. bonds, a thermoplastic polymer having solvent solubility, a photopolymn. initiator, and a photosensitizer into the above-mentioned compsn.

CONSTITUTION: The compsn. for hologram recording contains the thermoplastic polymer having the solvent solubility in addition at least two kinds of the photopolymn. type monomers or oligomers. Namely, the polymn. shrinkage at the time of recording of the interference fringes of a hologram material is decreased as far as possible and the faithful recording of the interference fringes is executed by using the solvent-soluble thermoplastic polymer. Then, the volume phase type hologram which exhibits excellent light resistance, moisture resistance, etc., in addition to the excellent optical characteristics, such as high diffraction efficiency, high resolving power and high transmittance, is obtd. if a recording method is applied as the hologram recording material 8. The compsn. for hologram recording which can attain the high optical characteristics, such as high diffraction efficiency, and the high sensitivity is obtd. in this way.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-116584

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月17日

G 03 H 1/02
G 03 F 7/027

5 1 1

8106-2H
9019-2H
9019-2H

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ホログラム記録用組成物及び記録方法

⑰ 特 願 平2-236132

⑱ 出 願 平2(1990)9月6日

⑲ 発 明 者 前 田 浩 一 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
⑲ 発 明 者 山 本 博 章 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
⑲ 発 明 者 石 塚 聡 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
⑲ 発 明 者 辻 野 敏 文 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
㉒ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

ホログラム記録用組成物及び記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマー、溶剤可溶性を有する熱可塑性重合体、光重合開始剤、及び光増感剤を含むホログラム記録用組成物。

(2) 前記光重合性モノマーまたはオリゴマーの各々は屈折率の差が少なくとも0.03である重合体を生成することができるものである特許請求の範囲第1項記載のホログラム記録用組成物。

(3) 前記光重合性モノマーまたはオリゴマーの一つは少なくとも1000の分子量を有するオリゴマーであり、他の一つはモノマーである特許請求の範囲第1項記載のホログラム記録用組成物。

(4) 前記光重合性モノマーまたはオリゴマーはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基ま

たはアリル基を有するものである特許請求の範囲第1項記載のホログラム記録用組成物。

(5) 主成分で表わして、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーを合計で10~80重量%、前記熱可塑性重合体を20~90重量%、光重合開始剤を0.05~30重量%、及び光増感剤を0.01~10重量%を含有し、かつ前記モノマーまたはオリゴマーの少なくとも2種はそれぞれすくなくとも5重量%含有されている特許請求の範囲第1項記載のホログラム記録用組成物。

(6) 互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマー、溶剤可溶性を有する熱可塑性重合体、光重合開始剤、及び光増感剤を含むホログラム記録用組成物の膜状体を、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露出する第1の工程を具備する事を特徴とするホログラムの記録方法。

(7) 前記第1工程に続いて、該ホログラム記録用組成物中に残存する未重合の光重合性オリゴマ

一及びモノマーの重合を完結し、かつ未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する第2の工程を具備する特許請求の範囲第6項記載のホログラムの記録方法。

(8) 前記第2の工程は、干渉縞露光後のホログラム記録用組成物に対し、この組成物が重合または反応しうる波長を含む均一な光照射を行なうことを含むものである特許請求の範囲第7項記載のホログラムの製造方法。

(9) 前記第2の工程は、干渉縞露光後のホログラム記録用組成物に対し、すくなくとも60℃の加熱処理を行なうことを含むものである特許請求の範囲第7項記載のホログラムの製造方法。

(10) 前記膜状体は、互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマー、溶剤に溶解させた熱可塑性重合体、光重合開始剤、及び光増感剤を含むホログラム記録用組成物液状物を基材上に塗布した後、溶剤を気化させて固体状としたものである特

許請求の範囲第6項記載のホログラムの製造方法。

(11) 互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマー、溶剤に溶解させた熱可塑性重合体、光重合開始剤、及び光増感剤を含むホログラム記録用組成物液状物を基材上に塗布した後、溶剤を気化させて固体状としたホログラム記録用膜状体。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、ホログラム記録用組成物、特に屈折率変調により干渉縞を記録する体積位相型ホログラム特に反射型の体積位相型ホログラムを好適に記録することができるホログラム用組成物及び該組成物を用いてホログラムを製造する方法に関する。

〈従来の技術〉

従来、その記録原理から振幅型、位相型(屈折率変調型)及びその構造から表面型、体積型、そして再生時の照明光と回折光の方向から透過型(

反対方向の場合)、反射型(同方向の場合)などに分類されるホログラムが知られている。この中で、特に回折効率などの光学特性面において、体積位相型が最も優れており、得られる回折効率は透過型、反射型共に理論的に100%となることが証明されている。従って、体積位相型ホログラムは像を記録するディスプレイホログラムだけでなく、高回折効率を利用したグレーティング、光分波、集光器及びレーザービームスキニング素子など各種光学素子としての応用も考えられている。

また、特に反射型の体積位相型ホログラムは干渉作用が強く波長選択性が顕著なため白色光で再生が可能であるため、その像の明るさと共に大いに注目を集めている。更にその強い波長選択性を利用して航空機、自動車、車両用のヘッドアップディスプレイまたはレーザー保護眼鏡などへの応用も一部実用化されている。

体積位相型のホログラム材料としては、銀塩のような写真感光材料や重クロム酸ゼラチン(DC

G)が使用されてきた。銀塩材料はその感度が高いことから、またDCGは回折効率などの光学特性が優れていることから、広く普及していた。

また近年、銀塩、DCGに代わる体積位相型ホログラム材料としていわゆるフォトポリマーが注目されている。フォトポリマーは一般に光架橋型フォトポリマーと光重合型フォトポリマーに分類される。前者の例としては特開昭58-114029、58-211181など分子内に光架橋型の官能基を有する光官能型ポリマーが挙げられ、このポリマーでは、干渉縞の光強度分布に従って、光架橋が進行し、架橋分布として干渉縞が記録される。また、後者の例としては特開昭53-15152、60-502125など、いわゆる光重合型モノマーとバインダーポリマーの組合せが挙げられる。この場合には、記録材料中に光重合型のモノマーが含有されており干渉縞露光によって形成される光強度分布により光重合型モノマーの重合が選択的に進行し、組成分布に従って干渉縞が記録される。

尚、反射型の体積位相型ホログラムの回折効率はKogelnikにより次式で定義されている。

$$\eta = \tanh^2(\pi n_1 T / \lambda_0 \cos \theta_0) \quad (1)$$

ここで η は回折効率、 n_1 は屈折率変調、 T は膜厚、 λ_0 はブラッグ波長、 θ_0 はブラッグ角である。

(1)式から分かるように回折効率を大きくするためには膜厚を厚くすること、屈折率差を大きくすることが必要であることが分かる。但し、膜厚を厚くすると干渉作用の増大によりバンド幅及び角度幅が狭くなるので、再生波長の広バンド幅または角度域が要求される用途においては屈折率差を大きくすることが必要となる。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、上記従来の体積位相型ホログラム記録用組成物材料はそれぞれ以下に示すような問題点を有していた。

即ち、DCGは、感光材の作製からレーザー露光までの保存性が非常に悪く、その都度調整する必要がある。しかも干渉露光の後、現像、定着等の煩雑な湿式処理を要し、更には記録されたホログ

ラムは耐光性、耐水性などの特性がまだ充分とは言えないという課題も有している。これらの課題はDCGの実生産面での応用に対し大きな障害となっている。

また、銀塩材料はその感度の点ではホログラム材料として十分な性能を有しているが、銀の粒子性のため高解像力即ち、高空間周波数を有する干渉縞の記録に難があること及び透過率の低下が問題であり、また位相型ホログラムにするためにブリーチングを行った場合に耐光性に問題が生じるといわれている。しかもDCGと同様に干渉露光の後、現像、定着等の重要かつ必須の煩雑な湿式処理を要する。

以上のような従来の体積位相型ホログラム材料の欠点を解消するものとして、近年、フォトリマーが開発されつつある。フォトリマーは一般に、未レーザー露光時の保存性が良く、粒子性を有さないため解像力も本質的に問題がない。また、耐光性、耐水性等も種々の組成の選択により改良することが可能であり記録後使用時の問題も改善

されつつあるといわれている。

上述したように、光架橋型フォトリマーを位相型ホログラムにするためには干渉露光後、DCGまたは銀塩材料と同様に煩雑な湿式処理が通常必要となる。また、光重合型フォトリマーの場合も、屈折率差を大きくするために、通常は干渉露光後に煩雑な湿式処理を要する。

以上のような従来の課題、即ち干渉露光前の安定性、湿式の現像処理、記録後の耐光性、耐湿性などを克服したフォトリマーとしては、例えば特開平2-51188に示されているような、それぞれの屈折率に差がある分子内にすくなくとも1個の重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物の複数からなるホログラム用組成物が挙げられる。しかしながら、この組成物では、ホログラムにおいて重要な光学特性である回折効率が十分な値を得られず、また、再生波長の半値幅も理論値よりかなりブロードになる。特に干渉縞の層間隔がサブミクロンオーダーと非常に小さくなる反射型のホログラムの場合は特にこの傾向が顕著であり、

更に改良する必要があった。

<課題を解決するための手段>

本発明は上述の従来技術の課題を克服し、かつ低膜厚で高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性ならびに高感度などを示す体積位相型ホログラム記録用フォトリマー、特に近年その応用が注目されている反射型の体積位相型ホログラム記録用組成物およびその記録方法を提供するものである。

即ち、本発明は、互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマー、溶剤可溶性を有する熱可塑性重合体、光重合開始剤、及び光増感剤を含むホログラム記録用組成物である。

本発明のホログラム記録用組成物は、互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマーを有する。この光重合型モノマー（またはオリゴマー）のう

ちの2種の各々が互いに異なる反応性比と屈折率を有することにその特徴があり、各々が均一重合体になったときの屈折率に差（好ましくはこの差は少なくとも0.03）があり、かつそのモノマー（またはオリゴマー）の反応性にも差があることが必要である。本発明のホログラム記録用組成物においては、光重合型モノマー（またはオリゴマー）の各々が均一重合体になったときの屈折率の差が大きく、かつその反応性の差も大きい組合せの場合に大きな組成差が得られるので体積位相型ホログラムに重要な大きな屈折率変調を得ることができる。

本発明のホログラム記録用組成物に組成差が形成される原理は光重合型モノマー（またはオリゴマー）の単独重合性が互いに異なることに起因している。即ち、このモノマー（またはオリゴマー）のそれぞれの重合速度の差（反応性比）が大きければ大きいほど、干渉縞による光強度分布により選択的に組成差が形成される。従って、例えば第1物質モノマー（またはオリゴマー）の単独重合

速度が相対的に第2物質モノマー（またはオリゴマー）の重合速度よりも大であれば光強度分布が強い場所では優先的に第1物質モノマー（またはオリゴマー）の重合が進行し、共重合組成に組成差が形成される。好ましくは前記光重合性モノマー（またはオリゴマー）の一つは少なくとも1000の分子量を有するオリゴマーであり、他の一つはモノマーである。なぜこの組合せが好適であるかは明かではないが、おそらく、ある程度ポリマー化しているオリゴマーの重合性が高く、第1物質モノマーの単独重合速度との差がより大きくなるため、干渉縞による光強度分布により選択的に形成される組成差が大きくなるものと思われる。従って、光強度分布が強い場所では選択的にオリゴマーの単独重合および若干のモノマーとの共重合が急速に進行し、より大きな組成差、即ちより大きな屈折率差が形成される。

実際にホログラム記録をする際には、微細な間隔を有する干渉縞を記録するので、露光光学系全体を防振台上に載せ振動、空気の揺らぎなどに細

心の注意をして、かつホログラム材料自体が干渉縞記録の過程で移動しないように注意する必要がある。

本発明のホログラム記録用組成物は上記のすくなくとも2種の光重合型モノマー（またはオリゴマー）の他に溶剤可溶性を有する熱可塑性重合体を含有する。そして干渉縞を記録させる組成物膜は、上記熱可塑性重合体を溶剤に溶解させこの液状のホログラム記録用組成物を基材上に塗布した後、溶剤を気化させて固体状とする。従って、干渉縞記録時のホログラム材料の形態としては干渉縞記録の過程で移動するおそれがある液体状ではなく、固体状を保っている。また、固体状であれば、記録ホログラムの光学特性に重大な影響を与える膜厚を正確に規定することができ、また、実用上の取扱い性も向上する。

本発明において熱可塑性重合体を使用することは上記の他に、ホログラム材料の干渉縞記録時の重合収縮を極力低減することができ、干渉縞を忠実に記録することができるという効果を奏する。

即ち、本発明のホログラム記録用組成物は基本的に光重合型の材料に属するため、干渉縞記録前後に重合収縮を必ず伴う。この重合収縮が大きければ、やはり干渉縞を忠実に記録することが困難であり、ホログラムの光学特性、特に回折効率、再生波長などに重大な悪影響を及ぼすので、できる限り重合収縮率を小さくする必要がある。特に反射型の体積位相型ホログラム記録においては透過型の記録と比較して非常に細かい干渉縞の記録が要求されるので、露光中の記録材料の収縮などは極力避けなければならない。上記光重合性モノマー（またはオリゴマー）の組合せにより作られる屈折率差もその細かい干渉縞に対して忠実に記録されていなければ、位相型ホログラム、特に反射型ホログラムで回折効率、再生波長の半値幅などを理論値近く得ることはできない。

本発明においては、溶剤可溶性の熱可塑性重合体を使用することによりホログラム材料の干渉縞記録時の重合収縮を極力低減することができ、干渉縞を忠実に記録することができる。従って、ホ

ログラムの重要な光学特性、回折効率、再生波長の半値幅などをほぼ理論値どおりに得ることが可能となった。この熱可塑性重合体使用は非常に細かい干渉縞記録を要求される反射型ホログラムにおいて、特に顕著な効果をもたらす。

本発明における光重合型モノマーとしては、分子内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合可能な基をすくなくとも1個含有するモノマーが好適に使用することができる。その例として、テトロヒドロフルフリルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、 ω -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルフタレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、トリプロモフェニルアクリ

レート、フェノキシエチルアクリレート、トリプロモフェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、p-プロモベンジルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ)-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート並びにこれらの単官能性アクリレートに対応するメタクリレート類、または1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、EO変成テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリレート並びにこれらの単官能性アクリレートに対応するメタクリレート類、及びスチレン、p-クロロステレン、ジビニルベンゼン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ビニルナフタレン、N-ビニルカルバゾール等のビニル化

合物、或はジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルイソシアネート、ジアリリデンペンタエリスリトール、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物など(混合物を含む)が挙げられる。

本発明で使用される光重合性オリゴマーとは、分子量が1000以上で末端に官能基を有するものである。これらの例として、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、エステルアクリレートオリゴマー、ポリオールポリアクリレート、変性ポリオールポリアクリレート、イソシアヌル酸骨格のポリアクリレートなどの多官能性オリゴアクリレートやこれらのアクリレートに対応するメタクリレート類など(混合物を含む)が挙げられるが、これに限定されるものではない。

ポリウレタンアクリレートオリゴマーとしてはポリイソシアネートと2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとポリオールの付加反応によって生成するものが例示される。ここで、ポリイ

ソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有するすくなくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマーの組合せの好適な例として、モノマー同士の組合せでは、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート(重合体; 低屈折率 1.412)とN-ビニルピロリドン(重合体; 高屈折率 1.530)が、またモノマーとオリゴマーとの組合せではトルエンジイソシアネート・テトラメチレングリコールオリゴマー(分子量 2600 重合体; 低屈折率 1.493)とトリプロモフェ

ニルアクリレート（重合体；高屈折率 1.649）、エポキシアクリレート（大阪有機触媒製 ビスコート540 重合体；高屈折率 1.571）と2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート（重合体；低屈折率 1.412）などが挙げられる。

本発明における溶剤可溶性を有する熱可塑性重合体としては、分子内にアクリロイル基、メタアクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合可能な基を含有しない重合体化合物が好適に用いられる。以下に示す化合物が挙げられるがこれに限定されるものではない。即ち、例えば、セルロースアセテートブチレート、ポリアクリル酸、ポリステレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリブタジエン、ナイロン等のポリマー類（混合物および共重合体を含む）が挙げられる。

ルなど（混合物を含む）が挙げられる。更には助剤として、アミン類、チオール類、p-トルエンスルホン酸なども挙げられる。

更に、本発明に使用される色素などとしては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、メチレンブルー、アクリジンオレンジ、チオフラビン、ケトクマリン、エリスロシンC、エオシンY、メロシアニン、フタロシアニン、ポルフィリンなど（混合物を含む）の可視光域に吸光を持つ化合物である。

また、本発明のホログラム記録用組成物に対し、上記成分に加えてレベリング剤、可塑剤その他の添加剤を追加することも実際にホログラム記録用フィルムとして提供する場合には非常に有用である。

本発明のホログラム記録用組成物は、固形成分として、互いに屈折率の異なる重合体を生成することができ、かつエチレン性不飽和結合を有する少なくとも2種の光重合性モノマーまたはオリゴマーを合計で10～80重量%、溶剤可溶性を

また、本発明の光重合開始剤としては以下に示す化合物が挙げられる。

例えば、2, 3-ボルナジオン（カンファーキノン）2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロ-3, 4-フラン酸（イミダゾールトリオン）などの環状シス- α -ジカルボニル化合物、ベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラーズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物、アリルジアゾニウム塩などのアゾ化合物、N-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンなどのキサントン類、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリフェニルアルキルほう酸塩、鉄アレン錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソオキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケター

有する熱可塑性重合体を20～90重量%、光重合開始剤を0.05～30重量%、及び光増感剤を0.01～10重量%を含有し、かつ前記モノマーまたはオリゴマーの少なくとも2種はそれぞれ少なくとも5重量%含有されていることが好ましい。上記光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計が10重量%未満では、高い回折効率が得られ難くなり、80重量%を越えると、熱可塑性重合体の添加効果が小さくなる。

次に本発明のホログラム記録用組成物を用いてホログラムを記録する方法を説明する。

ホログラム記録材料を調製するには、初めに熱可塑性重合体を溶剤に溶解することが必要である。ここで使用する溶剤としては本発明の熱可塑性重合体を溶解することは勿論の事、その他の光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤との相溶性が高いものを十分に考慮して選択される。例えば、メタノール、エタノール、トルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフランその他

の溶媒（これらの混合物を含む）が用いられる。これらの溶剤の使用量は通常、ホログラム記録用組成物の主成分100重量部（溶剤を除く）に対して、10～1000重量部である。

その後、溶剤に溶解した熱可塑性重合体溶液に対し上記のような組成比で他の本発明のホログラム記録用組成物を添加した後、この液状物をガラス板、樹脂フィルムなどの平滑な表面上に種々の塗布方法を用いてコーティングを行う。コーティング方法としてはスピンコート、ディップコート、フローコート（カーテンコート）など以外に、ドクターブレード、アプリーケーターを用いた方法など種々の方法が適用できる。

その後、室温または加温状態、必要であれば更に減圧状態の下で、熱可塑性重合体を溶解させるために使用した溶剤を上記感光材料の塗膜の中から蒸発、除去すると、熱可塑性重合体中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤などが取り込まれた固体状のホログラム記録用フィルムが平滑な表面上に被覆された状態で得ら

れる。ホログラム記録用フィルム膜の乾燥後厚みは通常1～100 μ mである。その後、得られたホログラム記録用フィルムの表面上に、次工程で露光する可干渉性を有する輻射線に対し透明な樹脂フィルムまたはガラス板を適当な方法を用いてカバーする。これは本組成物がラジカル重合で重合が進行するため酸素による重合阻害作用を防止するためと、塵埃、異物などの付着を防止するためである。

次に上記のカバーされたホログラム記録用フィルムを、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露出させる。この工程（第1工程）は、一般的には可干渉性の光源としてレーザー光源を使用する公知の方法が用いられる。干渉露光の方法としては例えば、第1図に示すように従来のホログラム露光光学系を使用して実施することができる。通常、この方法は二光束干渉露光法と呼ばれている。第1図の露光光学系の場合、レーザー発振器1からのレーザービームはミラー2を経てビームスプリッター3によりビームB1、B2に二

分される。ビームB1はミラー5を経てスペシャルフィルター6に入り拡大され、その後コリメーターレンズ7により平行光にされ一定の角度でホログラム記録材料面8上を照射する。一方、ビームB2はミラー4、5'を経て同様にスペシャルフィルター6'及び7'によって平行光にされ記録材料面8上を照射する。記録面上ではこれら二光束の角度により一定の空間周波数（縞間隔）を持った干渉縞が形成されるので、記録材料に干渉縞が記録される。物体を記録する際には一方の光束を物体に照射しその反射光（この場合、物体光という）と、もう一方の光束（この場合、参照光という）による干渉縞を記録材料中に記録するわけである。尚、両方の光束が同一の方向から照射されるように記録材料を保持した場合（第1図の場合）には透過型ホログラムが記録され、反対の方向から照射されるように記録材料を保持した場合には反射型ホログラムが記録される。干渉縞を露光させるための可干渉性を有する輻射線の照射時間はその輻射線の強度、記録面積その他によって異なるが、通常1秒～30分であり、全露光量が1～5000 mJ/cm^2 になるように露光される。

るが、通常1秒～30分であり、全露光量が1～5000 mJ/cm^2 になるように露光される。

本発明において、上記ホログラム記録用組成物を可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露出する第1の工程だけでホログラムを記録することができる。しかし上記第1の工程のつぎに、第1の工程で該ホログラム用記録材料中に残存する未重合の光重合性オリゴマー、モノマーの重合を完結し、そして未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する第2の工程を経る事が好ましい。この工程は、干渉露光後のホログラム用組成物に対し重合または反応しうる波長を含む均一な光照射を行なうことにより行なうことができる。この均一光照射によってホログラム材料中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が促進され、第1の工程のみの場合に比して屈折率差が増加するので、特に反射型ホログラムの場合は前記(1)式の理論式から明らかなように記録ホログラムの回折効率が増大するので好ましい。更に、第2の工程により、光重合開始剤および光増感剤

を不活性にすることもでき、これにより記録フィルムの耐久性即ち、耐熱性、耐湿性なども向上する。この第2の工程の光照射は全露光量が通常約10～100000mJ/cm²になるように行なわれる。

また、第2の工程として上記の均一な光照射の代わりに、干渉露光後のホログラム用組成物膜に対し60℃以上の加熱処理を行なってもよい。この加熱処理によってホログラム材料中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が完結され屈折率差が増加した上固定化されるので、上述したように記録ホログラムの回折効率は更に増大し、かつ記録フィルムの耐久性即ち、耐熱性、耐湿性なども向上する。上記加熱条件は通常60～150℃で1分～2時間である。

<発明の効果>

本発明によるホログラム記録用組成物は、干渉露光前の前処理は必要なく、保存性にも優れている。また、高回折効率などの高度な光学特性、高感度も達成される。

更にホログラム記録に対し本発明の記録方法を

適用すれば、干渉露光後の煩雑な湿式処理を必要とせず、簡便な乾式の後処理だけにより低膜厚で高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性そして優れた耐光性、耐湿性などを示す体積位相型ホログラムを得ることができる。特に、本発明のホログラム記録用組成物及びその記録方法は近年その応用が注目されている反射型の体積位相型ホログラムを記録する際に有用である。

更に、屈折率変調を大きくすることが出来るので高回折効率と再生波長の広バンド幅を同時に実現することができ、かつ記録後に干渉縞の層間隔を、例えば有機溶剤を用いて記録膜を膨潤させることにより拡大して不均一構造にすれば、再生波長の長波長化および再生波長のバンド巾拡大が可能であるので、熱線反射膜として建築、車両用窓としても有用である。

<実施例>

以下、この発明の実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

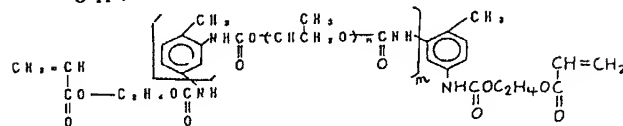
尚、以下に示す実施例においては材料のポテン

シャルを簡便に把握することが出来るように第2図に示す露光光学系を用いた。第2図aにおいてアルゴンイオンレーザー21は総合出力；4W、波長；514.5nmである。なお22はシャッター、23はNDフィルター、24はミラー、25はビームスプリッター、26はミラー、27はスペシャルフィルター、28はコリメーターレンズである。透過型ホログラム（回折格子）を記録する場合は、コリメーターレンズ28により得られた平行光束の後ろに、第2図bに示すように、種々の角度のプリズム9を設置し、その角度θにより生成される干渉縞の空間周波数（縞間隔）を可変させた。また、反射型ホログラム（回折格子）を記録する場合は、第2図cに示すように、カバーフィルム11、ホログラム記録フィルム12及び基板ガラス13からなるホログラム記録材料の裏にミラー14を設置し、コリメーターレンズ28により得られた平行光束とミラーにより反射された反射光により干渉縞を形成させた。この場合、基板ガラスと裏に設置するミラーの間には屈折率

調整液（キシレン）を用いた。

<以下に示す化合物の説明>

UA:



$$m = 2 \sim 3, n = 50 \sim 52$$

BPhA: トリプロモフェニルアクリレート

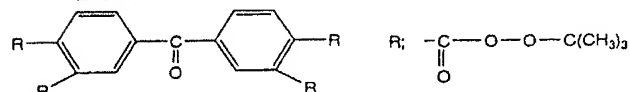
POA: フェノキシエチルアクリレート

M5700: 2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルアクリレート

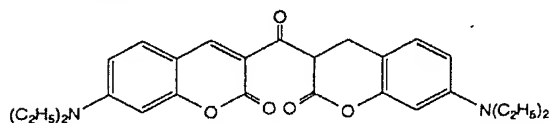
PMMA: ポリメチルメタクリレート

(Aldrich社製 中分子量、固有粘度0.2)

BTTB:



KCD:



実施例 1

P M M A (Aldrich, 中分子量)	5 g
B P h A (第一工業製薬社製 S R 8 0 3	
重合体屈折率 1. 6 4 9)	3 g
U A (m = 2	
重合体屈折率 1. 5 0 0)	2 g
B T T B (日本油脂社製、	
純度 5 0 %)	0. 4 g
ケトクマリン系色素	0. 0 1 g
ジオキサン	1 3 g
塩化メチレン	1. 5 g
メタノール	0. 5 g

上記に示した組成物を、暗室用ランプ下で、混合後、 $300 \times 150 \times 2$ mm のガラス基板上にアプリケーションを用いてコーティングし、減圧下で溶媒（ジオキサン、塩化メチレン、およびメタノール）を十分に揮発させ、約 $23 \mu\text{m}$ の感光層を得た。厚み $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートのカバーフィルムを上記感光層の上に付着させ、 60×60 mm の大きさに切断し、ガラス基板

ときのピーク強度値の半分を示す波長の巾) は約 4 nm であった。

さらに上記の反射型回折格子を 100°C に 30 分加熱した後では、 98% の回折効率が得られ、かつ半値全巾は約 18 nm であった。

比較例 1

B P h A	3 g
M 5 7 0 0 (重合体の屈折率	
1. 5 5 5)	3 g
U A (m = 2)	4 g
B T T B (日本油脂)	0. 4 g
ケトクマリン系色素	0. 0 1 g

暗室用ランプ下で、上記に示した組成を混合後、厚み $25 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムをスペーサーとして、 $60 \times 60 \times 2$ mm のガラス板 2 枚でサンドイッチ状に挟み、約 $25 \mu\text{m}$ の感光層を有する感光材とした。

上記の方法で得られた感光材を、キシレンを用いてインデックスマッチングを行なって、表面鏡に貼付けた。アルゴンイオンレーザーから発振し

-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体からなる感光材を得た。

第 2 図 c に示すように、上記の感光材（ガラス基板 1 3-感光層 1 2-ポリエチレンテレフタレートフィルム 1 1 の積層体）を、インデックスマッチングのためにキシレンを用い、ポリエチレンテレフタレートフィルム 1 1 が外側になるように、表面鏡 1 4 に貼付けた。アルゴンイオンレーザー 2 1 から発振した 514.5 nm の光をコリメーターレンズ 2 8 により平行光にして感光材に対し垂直に入射させ、全露光量が約 500 mJ/cm^2 となるように露光した。ホログラフィック露光の後、表面鏡 1 4 を取り除き、感光材を 30 W の蛍光灯を用いて 3 cm の距離から約 20 分全面露光し、未重合オリゴマー、モノマーの重合を完結させ固定化した。

以上の様にして得られた反射型回折格子を、日立 330 分光光度計により分光透過率を測定し、これより 65% の回折効率が算出され、かつ半値全幅（回折光の強度分布を波長に対して測定した

た 514.5 nm の光をコリメーターレンズにより平行光にして感光材に対し垂直に入射させ、全露光量が約 500 mJ/cm^2 となるように露光した。ホログラフィック露光の後、裏面鏡を取り除き、感光材を蛍光灯を用いて全面露光し、未重合オリゴマー、モノマーの重合を完結させ固定化した。

以上の様にして得られた反射型回折格子を、日立 330 分光光度計により分光透過率を測定したが、回折効率は 5% しか得られなかった。

さらに上記の反射型回折格子を 100°C に 30 分加熱しても、回折効率の増加は見られなかった。

比較例 2

B P h A	5 g
P M M A (Aldrich, 中分子量)	5 g
B T T B (日本油脂)	0. 4 g
ケトクマリン系色素	0. 0 1 g
ジオキサン	1 3 g
塩化メチレン	1. 5 g
メタノール	0. 5 g

上記に示した組成物を、実施例 1 と同様な方法

で作製した反射型回折格子では、全面露光後で約30%の回折効率しか得られず、さらに上記の反射型回折格子を100℃に30分加熱した場合、乳白色に変化しホログラムの機能を失った。

実施例2

PMMA (Aldrich, 中分子量)	5 g
M5700	3 g
UA (m=2)	2 g
BTTB (日本油脂)	0.4 g
ケトクマリン系色素	0.01 g
ジオキサン	13 g
塩化メチレン	1.5 g
メタノール	0.5 g

上記に示した組成物を、実施例1と同様な方法で作製した反射型回折格子では、全面露光後で約45%の回折効率を得られ、さらに100℃、30分の加熱処理の後では65%の回折効率を得られた。

実施例3

PMMA (Aldrich, 中分子量)	5 g
トルエン	13 g
塩化メチレン	1.5 g
メタノール	0.5 g

上記に示した組成物を、実施例1と同様な方法で作製した反射型回折格子では、全面露光後で約35%の回折効率を得られ、さらに100℃、30分の加熱処理の後では約40%の回折効率を得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置の一例を示す平面図、第2図a, b, c, はそれぞれ本発明を実施するための他の装置を示す平面図である。

1..レーザー発振器 2..ミラー 3..ビームスプリッター 3 5..ミラー 6..スペシャルフィルター 6 7..コリメーターレンズ 8..ホログラム記録材料 21..アルゴンイオンレーザー 22..シャッター 23..NDフィルター 24..ミラー 25..ビームスプリッター 26..ミラー 27..スペシャルフィルター 28..コ

UA (m=2)	2 g
POA (重合体の屈折率 1.557)	3 g
BTTB (日本油脂)	0.4 g
ケトクマリン系色素	0.01 g
ジオキサン	13 g
塩化メチレン	1.5 g
メタノール	0.5 g

上記に示した組成物を、実施例1と同様な方法で作製した反射型回折格子では、全面露光後で約40%の回折効率を得られ、さらに100℃、30分の加熱処理の後では約55%の回折効率を得られた。

実施例4

PMMA (Aldrich, 中分子量)	5 g
UA (m=3 重合体屈折率 1.493)	2 g
M5700	3 g
BTTB (日本油脂)	0.4 g
ケトクマリン系色素	0.01 g

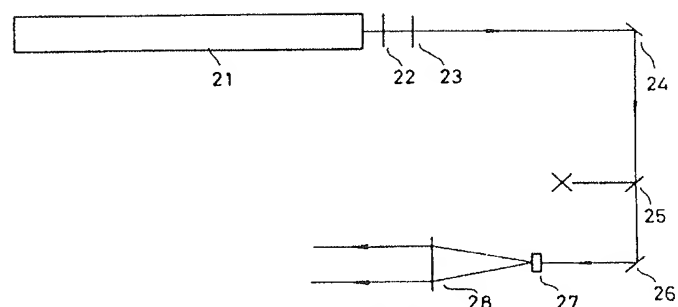
リメーターレンズ

特許出願人 日本板硝子株式会社

住友化学工業株式会社

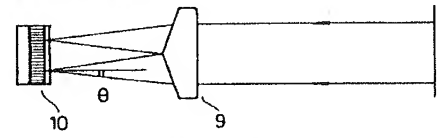
代理人弁理士 大野精市





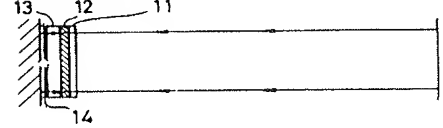
第 2 図 a

透過型回折格子

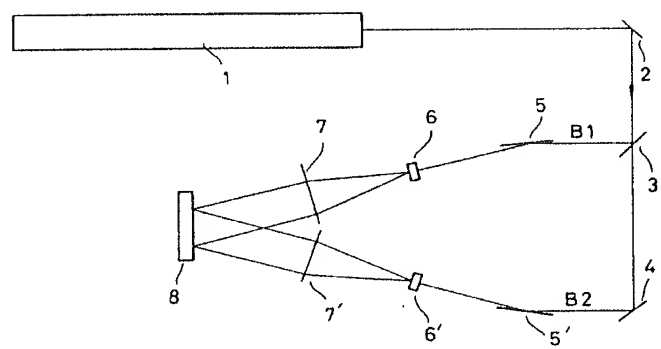


第 2 図 b

反射型回折格子



第 2 図 c



第 1 図